

# PRODUCTION OF HOLLOW FIBER-SHAPED MICROFILTER BUNDLE

Patent Number: JP2174915  
Publication date: 1990-07-06  
Inventor(s): SAKURAI TORAYUKI; others: 01  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD; others: 01  
Requested Patent:  JP2174915  
Application Number: JP19880329303 19881228  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D63/02  
EC Classification:  
Equivalents: JP7034852B

---

## Abstract

---

PURPOSE: To eliminate a decrease in the filtration performance of a microfilter by coating the periphery of the end of a hollow fiber-shaped porous membrane with a thermoplastic resin tube, heating the end to bond both ends, and then extracting inorg. fine powder from the membrane.

CONSTITUTION: The periphery of the end of the hollow fiber-shaped porous membrane consisting of a half-extracted thermoplastic resin and contg. inorg. fine powder at any part other than the outer surface is coated with the tube-shaped material consisting of the thermoplastic resin having the m.p. corresponding to 50-200% of that of the above-mentioned resin. The end is heated at a temp. higher than the m.p. of the porous membrane material resin to thermally melt-stick the adjacent ends to each other, and then the inorg. fine powder is extracted from the membrane to produce a hollow fiber-shaped microfilter with at least one end stuck. The specific surface area of the inorg. fine powder is appropriately controlled to 50-500m<sup>2</sup>, and the average primary particle diameter to 0.05-0.5μm.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平2-174915

⑩Int.Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 63/02

識別記号

府内整理番号

6953-4D

⑬公開 平成2年(1990)7月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

④発明の名称 中空糸状ミクロフィルター束の製造方法

②特願 昭63-329303

②出願 昭63(1988)12月28日

⑦発明者 櫻井 寅行 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑦発明者 安形 公一 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑦出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑦出願人 日本バルカーワークス 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

会社

⑦代理人 弁理士 佐々木 俊哲

明細書

1. 発明の名称

中空糸状ミクロフィルター束の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 热可塑性樹脂からなり、無機微粉体を外表面以外のいずれかの部分に含む半抽出状態の中空糸状多孔質膜の端部外周部を、上記熱可塑性樹脂の融点の50～200%の融点を有する熱可塑性樹脂からなるチューブ状物で覆い、上記多孔質膜素材樹脂の融点以上の温度で該端部を加熱して、隣接する端部相互を熱溶融接着し、その後上記多孔質膜から無機微粉体を抽出することを特徴とする少なくとも一端が接着された中空糸状ミクロフィルター束の製造方法。

2. チューブ状物で覆われた端部を、多孔質膜素材樹脂の融点の50～200%の融点を有する熱可塑性樹脂からなるスリーブ内に挿入したのち加熱して、隣接する端部相互および端部とスリーブを熱溶融接着する請求項1記載の中空糸状ミクロフィルター束の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、流体遮過装置に用いられる中空糸状ミクロフィルター束の製造方法に関し、さらに詳しくは、中空糸状ミクロフィルターからなる束の端部を接着剤を使用しないで、加熱融着により一體的に溶融接着する方法に関する。

(従来の技術)

チューブ束の端部を、熱溶融接着する技術としては、特公昭46-4228号公報に記載されているように、束ねたチューブの内外に圧力差をつけて熱溶融接着する方法が用いられている。また、中空糸状多孔質膜の熱溶融接着の技術については、特開昭63-59311号公報に記載されているように、中空糸状多孔質膜を予め加熱溶融して空隙をなくし、単なるチューブとした部分について、その内外に圧力差をつけながら熱溶融接着する方法が用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

従来技術によって中空糸状多孔質膜の熱溶融接

着を行うことには、次のような問題点がある。中空糸状多孔質膜は単なるチューブではなく空隙を有しているため、中空部と外側に圧力差を設けても加熱の際に空隙から気体が通って抜けてしまい、中空糸状多孔質膜の形状を維持できない。また、予め加熱溶融を行う方法では、収縮のため中空糸状多孔質膜の内径および外径が激減する。

例えば、特開昭62-106808号公報に記載された方法で製造したエチレン-テトラフルオロエチレン共重合樹脂製の内径0.77mm、外径1.24mm、空隙率67%の中空糸状多孔質膜を285℃に設定された炉の中に10秒間放置したのち、室温まで空冷して得られた中空糸の内径は0.30mmであり、加熱前の約39%にまで激減してしまう。

このことは、中空糸状多孔質膜からなる透過用素子においては、致命的なことである。つまり、SS分の多い液体を透過する時などは、熱溶融接着部の孔の径が小さいために、孔がSS分で閉塞されてしまい透過不能となる場合がある。

また、本発明は、チューブ状物で覆われた端部を、多孔質膜素材樹脂の融点の50～200%の融点を有する熱可塑性樹脂からなるスリーブ内に挿入したのち加熱して、隣接する端部相互および端部とスリーブを熱溶融接着することを第2の特徴とする。

#### (作用)

以下、本発明の特徴をその作用と共に具体的に説明する。

本発明でいう中空糸状ミクロフィルターは、平均孔径が0.05～1μmの膜で、外径8mm以下、望ましくは2mm以下で、膜厚が5μm以上、望ましくは30～500μmのものが適している。膜の孔径はASTM F316-70で測定した。膜の空隙率は30～90%、特に55～85%が好適である。ここでいう空隙率( $P_r$ )とは、ごく一般的に用いられている意味と同じであり、次式で定義される。

$$P_r = (1 - P_b / P_a) \times 100 (\%)$$

ここで、 $P_a$ は空隙を有さない膜素材の密度、

また、高粘度液体の透過に関しては、熱溶融接着部の孔の径が小さいと中空糸状多孔質膜の長手方向における圧力損失が大きくなるため、有効に利用される透過圧力が長手方向で減少し、透過量も低下してしまい、透過素子としての経済性も低下し、実用上不利益となる。

本発明者らは、研究を重ねた結果、中空糸状多孔質膜の内断面積を減少させず、また中空糸状多孔質膜の中空部断面形状を変えることなく熱溶融接着を行う方法を完成した。

#### (課題を解決するための手段)

本発明は、熱可塑性樹脂からなり、無機微粉体を外表面以外のいずれかの部分に含む半抽出状態の中空糸状多孔質膜の端部外周部を、上記熱可塑性樹脂の融点の50～200%の融点を有する熱可塑性樹脂からなるチューブ状物で覆い、上記多孔質膜素材樹脂の融点以上の温度で該端部を加熱して、隣接する端部相互を熱溶融接着し、その後上記多孔質膜から無機微粉体を抽出することを第1の特徴とする。

$P_b$ は膜の重量をその壁膜の体積で割った値である。

また、中空糸状ミクロフィルターを構成する熱可塑性樹脂としては、FEP(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂)、PFA(テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂)、ETFE(エチレン-テトラフルオロエチレン共重合樹脂)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル；ナイロン；ポリエステル；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)等を挙げることができる。

無機微粉体としては比表面積50～500m<sup>2</sup>/gかつ平均一次粒子径が0.005～0.5μmの範囲にある微小粒子が好ましく、材質は珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、珪藻土等が用いられる。これらのう

ち微粉珪酸が特に好ましい。なお、平均一次粒子径とは微粉体単粒子の径の平均値のことであり、単粒子の凝集体（二次粒子）の径ではない。平均一次粒子径は電子顕微鏡により測定できる。

無機微粉体を含む中空糸状多孔質膜から、無機微粉体をあとで十分に溶媒抽出するとミクロフィルターとなる。

本発明でいう半抽出状態の中空糸状多孔質膜とは、上記無機微粉体を完全には抽出せずある割合の無機微粉体を残留させた中空糸（半抽出糸）のことである。ただし、微粉体を抽出していない状態でも多孔質である。

微粉体をまったく抽出していない中空糸や外周部からの微粉体の抽出が不十分な中空糸は、加熱してもチューブと充分に溶融接着しない。また、抽出が過剰であった場合には、中空糸の内径は加熱によって著しく収縮し、中空糸同士を溶融接着できたとしても、実用に耐えないものとなってしまう。

一方、適度に抽出された半抽出糸は、無機微粉

ポリエチレン（融点108～135℃）；ポリスルホン（ガラス転移点190℃）等が挙げられる。

本発明の製造法は、まず、無機微粉体の抽出をしていない未抽出糸より少くとも外周部の無機微粉体を抽出して、半抽出糸を作る。無機微粉体の抽出は、例えば無機微粉体がシリカである場合には水酸化ナトリウム水溶液を用いればよく、一般に無機微粉体の抽出溶剤を用いて行う。抽出時間は5分～2時間が望ましく、さらには10分～30分が望ましい。

半抽出糸は、抽出処理後、洗浄して乾燥する。この各半抽出糸の端部近傍の少なくとも然溶接着を行う部分の外周部全体に、中空糸状多孔質膜と同一素材か、中空糸状膜素材樹脂の融点の50～200%の融点を有する然可塑性樹脂からなるチューブ状物を装着する。

装着するチューブは、内径が半抽出糸の外径より大きく、半抽出糸の外径の4倍を超えないものがよく、内径が半抽出糸の外径の1.1～1.4

体を外表面以外の部分に含んでいるので、加熱によって径の収縮を生じない。そのため、収縮による内径の減少を抑えるための支持体を用いることなく、そのまま然溶接着に用いることができる。外周部を除く部分に微粉体を含んでいる半抽出糸が好ましい。

チューブ状物及びスリーブを構成する然可塑性樹脂としては、中空糸状膜素材樹脂の融点の50～200%、好ましくは80～150%の融点を有する然可塑性樹脂であれば使用できるが、中空糸状膜素材と同一素材であるか、または融点がほぼ同じであればより好ましい。チューブ状物等の融点が50～200%の範囲外になると、中空糸状膜との物性が違すぎて、シールが不十分となる。

ここでいう融点とは、結晶性樹脂の場合は融点を、非晶性樹脂の場合はガラス転移点をいう。使用される上記然可塑性樹脂としては、例えば、FEP（融点250～295℃）；PFA（融点302～310℃）；ETFE（融点270℃）；

倍であることが望ましい。また、然収縮チューブを用いれば、チューブの内径は半抽出糸の外径の1.1～9倍で良い。

次に、複数本の半抽出糸をチューブ状物を装着した部分を合わせて束ね、固定する。然収縮性のチューブを用いた場合には、束ねる前に加熱してチューブを収縮させておく。固定は、然収縮性のテープを巻きつけても良いし、チューブ素材と同一素材のスリーブのなかに束を詰め、スリーブを外から治具によって締めつけてもよい。スリーブに詰めた場合には、束の外径がスリーブの内径の80%以上であることが必要であり、さらに90%以上であることが望ましい。

固定した束のチューブ装着部分を炉内に入れて加熱し、然溶接着を行う。加熱温度は中空糸状多孔質膜の原料ポリマーの融点より5～100℃高い温度であることが必要であり、10～30℃高い温度であることが望ましい。また加熱時間は30分～2時間が良く、さらには40分～1時間が望ましい。加熱終了後、炉内から出して徐冷す

る。さらに束の他端を同様の方法によって熱溶融接着すれば、両端を被密的に熱溶融接着した束を作成することができる。また、他端を封止すれば一端のみ熱溶融接着した束を作成することができる。

束の端部の一端を切断し、開口させると、通過素子が得られる。熱溶融接着した後再度溶剤によって無機微粉体を完全に抽出し、中空糸状ミクロフィルターを作成する。束の端面を開口させたのち抽出するほうが抽出効率がよい。このとき不純物による薄い着色がみられるようであれば、次亜塩素酸ナトリウム水溶液や過酸化水素水に浸漬して処理すれば不純物を除去することができる。

束の端部にスリーブをつける場合は、半抽出系とチューブ状物を相互に熱溶融接着する際に同時に用いても良いし、いったん束の端部を溶融接着したのち、スリーブを溶融接着してもよい。

本発明では、半抽出系の端部にチューブ状物を配置したことによって、中空糸状ミクロフィルターの内径を減少させることなく、通過に使用す

た。さらに同様の方法によって他端も熱溶融接着し、接着部を一部切断して両端を開口させた。テープを除去し、80°Cの20%水酸化ナトリウム水溶液に3時間浸漬して二酸化珪素を完全に抽出した。こうして両端を熱溶融接着した通過素子を作成した。さらに同様の方法によって30本の通過素子を作成した。これらの通過素子に通水して熱溶融接着部近傍の傷やひびによるもれを検査したところ、もれの発生した通過素子は1本もなかった。また、接着部端面の開口の径は、いずれも約0.7mmであった。得られた通過素子は、溶融接着部におけるミクロフィルター束の外周減少（くびれ）がなく、ミクロフィルターがほぼ平行にひきそろえられた状態のままで接着固定されていた。

#### (比較例1)

実施例1で用いたのと同じエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の中空糸状多孔質体を、70°Cの40%水酸化ナトリウム水溶液に6時間浸漬し、二酸化珪素を完全に抽出して中空糸状ミ

る中空糸状ミクロフィルター部と熱溶融接着部からなる通過素子を作成することができる。さらにスリーブを併用することによって、ケースに装着した際十分な液体空間を有する通過素子が得られる。

#### (実施例1)

特開昭62-106808号公報に記載された方法で製造される長さ350mm、外径1.2mm、内径0.7mmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の中空糸状多孔質体を用いた。まず、二酸化珪素を抽出しない未抽出系を40°Cの10%水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬して二酸化珪素を抽出し、半抽出系を作成する。この半抽出系の1端の外周部に内径が1.3mm、外径が2.0mm、長さ60mmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のチューブを装着した。そして、チューブ装着部を合わせて500本束ね、テフロンのシールテープを巻いて固定した。次に、束のチューブ装着部を炉内に入れ、約280°Cで30分間加熱し、その後徐冷し

クロフィルターを得た。このミクロフィルターを用いて、特開昭63-59311号公報に記載された方法により、通過素子を作成した。すなわち、あらかじめ280°Cで端部を熱処理したミクロフィルター100本を、その内外に圧力差をつけながら280°Cで熱溶融接着した。

この通過素子を30本作成し、通水して熱溶融接着部近傍の傷やひびによるもれを検査したところ、10本以上のものが発生した通過素子が4本、10本以下のものが発生した通過素子が7本であった。

#### (実施例2)

チューブ装着部をあわせて束ね、その外径との最大すき間が0.2mm以下の内径を有するエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体製のスリーブ（長さ60mm、厚さ5mm）内に挿入した以外は、実施例1と同様にして、端部が溶融接着されたミクロフィルターの通過素子を得た。なお、炉内での加熱時間は45分間とした。

得られた通過素子の接着部端面の開口の径は、

いずれも約0.7mmであった。

(発明の効果)

従来の方法では中空糸状ミクロフィルターを直接結束して熱溶融接着部を作成するため、中空糸状ミクロフィルターに無理な力がかかるて亀裂などが生じやすく、滤過粒子の信頼性が落ちる。それに対して本発明の方法によって作成した中空糸状ミクロフィルターは、開口部の内径がミクロフィルター内径と同じで滤過性能の低下を生じることがなく、接着部に縮みが発生しないので、中空糸膜の損傷もなく、滤過時のつまりもない。また、予備加熱をすることなく熱溶融接着を行うことができる。

代理人弁理士 佐々木 俊哲